

# Über die Darstellung von $\alpha$ -Brom-hydrozimtsäure- und $\alpha$ -Brom- $\gamma$ -phenylbuttersäure-methylester und deren Umsetzung zu $\alpha$ -Oximino-estern

Von

H. Reinheckel, A. Jovtscheff und S. Spassov

Aus dem Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Adlershof, und dem Institut für Organische Chemie der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften, Sofia 13

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 2. April 1965)

Die Bromierung von Hydrozimtsäure und  $\gamma$ -Phenylbuttersäure verläuft anomal. Hydrozimtsäure wird außer in  $\alpha$ -Stellung zur Carboxylgruppe auch in  $\beta$ -Stellung bromiert, so daß nach der Veresterung ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Brom-ester entsteht. Die Bromierung der  $\gamma$ -Phenylbuttersäure ergibt nur geringe Mengen an  $\alpha$ -Brom-ester und führt in der Hauptsache durch Ringschluß zu bromierten Naphthalinderivaten. Die  $\alpha$ -Brom-ester dieser Säuren können über die entsprechenden Malonsäuren in reiner Form gewonnen werden. Durch Umsetzung mit Natriumnitrit werden die beiden Brom-ester in  $\alpha$ -Oximino-ester übergeführt. Bei der Hydrozimtsäure entstehen dabei eine *anti*- und eine *syn*-Form mit unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften.

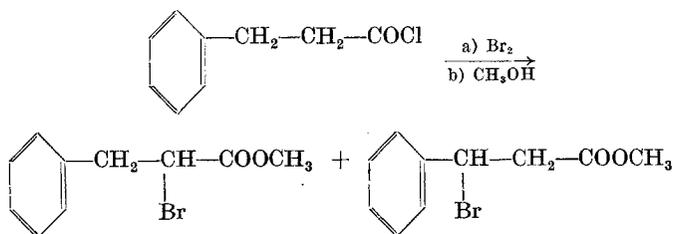
The bromination of hydrocinnamic acid and  $\gamma$ -phenyl butyric acid proceeds anomalously. Hydrocinnamic acid is brominated both in  $\alpha$ -position and  $\beta$ -position to the carboxyl group. Esterification gives a mixture of  $\alpha$ - and  $\beta$ -brominated ester. The bromination of  $\gamma$ -phenyl-butyric acid only yields small amounts of  $\alpha$ -brominated ester. It mainly gives brominated derivatives of naphthaline by cyclization. The  $\alpha$ -brominated esters of both acids can be obtained in pure form via the corresponding malonic acids. By reaction with sodium nitrite the brominated esters are converted into  $\alpha$ -oximino esters. In the case of hydrocinnamic acid an *anti*-form and a *syn*-form are produced with different chemical and physical properties.

Für beabsichtigte weitere Untersuchungen benötigten wir die  $\alpha$ -Oximinio-ester der Hydrozimtsäure und der  $\gamma$ -Phenylbuttersäure. Für ihre Darstellung bot sich die Umsetzung der entsprechenden  $\alpha$ -Brom-ester mit Natriumnitrit nach *Lepercq*<sup>1</sup> an, die wir bereits auf die Reihen der  $\alpha$ -Brom-fettsäure-ester<sup>2</sup> und  $\alpha$ -Bromdicarbonsäure-ester<sup>3</sup> übertragen hatten.

$\alpha$ -Brom-hydrozimtsäure-methylester und  $\alpha$ -Brom- $\gamma$ -phenylbuttersäure-methylester sind noch nicht beschrieben. Die freien  $\alpha$ -Brom-säuren und einige Derivate sind bekannt, wurden aber nicht durch Bromierung von Hydrozimtsäure und  $\gamma$ -Phenylbuttersäure dargestellt, sondern durch Decarboxylierung von Benzyl-brom-malonsäure und  $\beta$ -Phenäthyl-brom-malonsäure<sup>4, 5</sup>. Unsere Untersuchungen zeigen, daß in beiden Fällen die Bromierung anomal verläuft.

### Bromierung von Hydrozimtsäure und $\gamma$ -Phenylbuttersäure

$\alpha$ -Brom-derivate von Carbonsäuren werden üblicherweise durch Bromierung der Säurechloride erhalten, die entweder in reiner Form eingesetzt oder intermediär aus Säuren oder Estern gebildet werden<sup>6</sup>. Hydrozimtsäurechlorid verhält sich bei der Bromierung analog einem Dicarbonsäurechlorid, d. h. es zeigt zwei leicht durch Brom substituierbare Stellungen im Molekül. Das äußert sich darin, daß nach Zugabe eines Mols Brom die Substitution nicht zum Stillstand kommt (wie bei den aliphatischen Monocarbonsäuren), sondern bei Zugabe eines zweiten Mols zu einem Dibrom-derivat führt. Der Monobrom-ester läßt sich deshalb nicht in hoher Ausbeute herstellen, sondern fällt als Gemisch mit unbromiertem Ester sowie  $\alpha,\beta$ -Dibrom-ester an, aus dem er sich destillativ



<sup>1</sup> G. M. *Lepercq*, Bull. Soc. chim. France [3] **9**, 630 (1893); **11**, 295, 883 (1894).

<sup>2</sup> H. *Reinheckel*, Mber. Dtsch. Akad. Wiss. **1**, 42 (1959).

<sup>3</sup> W. *Treibs* und H. *Reinheckel*, Chem. Ber. **89**, 51 (1956).

<sup>4</sup> E. *Fischer*, Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 3063 (1904).

<sup>5</sup> E. *Fischer* und W. *Schmitz*, Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 2212 (1906).

<sup>6</sup> Methoden der organischen Chemie (*Houben—Weyl*), 4. Aufl., Band 5/4, S. 197 bis 210, Stuttgart 1960; C. F. *Allen* und M. J. *Kalm*, Org. Synth. **37**, 29 (1957); C. S. *Marvel*, Org. Synth., Coll. Vol. III, 523, 548 (1955); H. *Reinheckel*, Chem. Ber. **93**, 2222 (1960); J. prakt. Chem. [4] **15**, 260 (1962).

isolieren läßt. Die Ausbeute beträgt ähnlich wie bei der Darstellung von  $\alpha$ -Brom-dicarbonsäure-estern<sup>3</sup> maximal 40–50%.

Die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Stellung sind nahezu gleichberechtigt. Die Anteile der  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Form im Gemisch der Monobrom-ester sind etwas unterschiedlich und hängen auch von den Versuchsbedingungen ab.

Der aus den Nachläufen oder bei Einsatz von 2 Molen Brom erhältliche  $\alpha, \beta$ -Dibrom-hydrozimtsäure-methylester ist der gleiche, der bei der Addition von Brom an Zimtsäure-methylester entsteht. Aus dem Isomeren-gemisch läßt sich die feste Form durch Umkristallisation aus Methanol reinigen und schmilzt in Übereinstimmung mit den Literaturangaben<sup>7</sup> bei 119 bis 120° C.

Die beiden Formen des Monobrom-esters lassen sich destillativ nur schwer trennen. Die Daten des reinen  $\alpha$ -Brom-esters wurden an der auf unabhängigem Wege gewonnenen Substanz bestimmt (s. unten). Der  $\beta$ -Brom-ester weist einen etwas tieferen Siedepunkt und einen höheren Brechungsindex auf. Bei einigen Ansätzen (s. Versuchsteil) durchläuft während der Destillation der Brechungsindex ein Maximum ( $n_{20}^D$  1,5488; Fraktionen mit  $\beta$ -Ester angereichert), dann ein Minimum ( $n_{20}^D$  1,5404; mit  $\alpha$ -Ester angereichert) mit folgendem Anstieg (beginnendes Auftreten von  $\alpha, \beta$ -Dibrom-ester). Der Brechungsindex erweist sich als Maß für den Gehalt an  $\beta$ -Ester. Ein zweiter Nachweis hierfür wird durch die IR-Spektroskopie erbracht.

Die charakteristischen Banden liegen bei 1585, 1608 und 1640  $\text{cm}^{-1}$ . Im reinen  $\alpha$ -Ester sind die Banden 1608 und 1640 etwa gleich bei 50% Durchlässigkeit, 1585 ist schwächer. Je mehr der  $\beta$ -Anteil steigt, wachsen die Banden 1585 und 1640, während 1608 in der Intensität zurückgeht. Die am

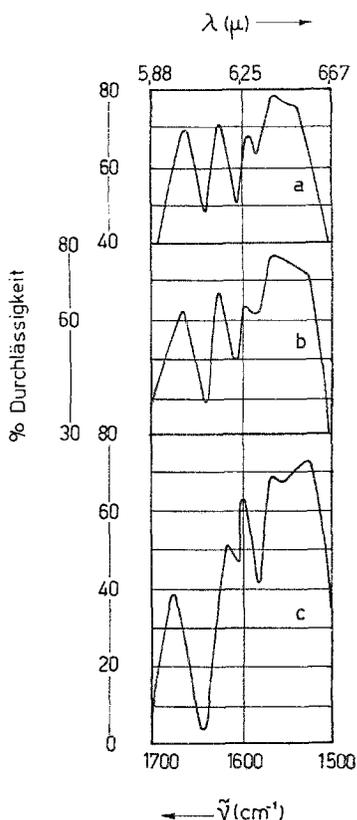


Abb. 1. IR-Spektren verschiedener Fraktionen von Monobrom-hydrozimtsäure-methylester (Ausschnitt im charakteristischen Wellenzahlenbereich)

- a) reiner  $\alpha$ -Brom-ester
- b) an  $\alpha$ -Brom-ester angereicherte Fraktion
- c) an  $\beta$ -Brom-ester angereicherte Fraktion

<sup>7</sup> R. Anschütz und L. Kinnkutt, Ber. dtsch. chem. Ges. **11**, 1220 (1878).

stärksten mit  $\beta$ -Ester angereicherten Fraktionen zeigen eine sehr intensive Bande bei  $1640\text{ cm}^{-1}$ .  $1608$  ist unter die Intensität von  $1585$  zurückgegangen (Abb. 1).

Entsprechend weisen verschiedene Monobromester-fraktionen Parallelität zwischen Brechungsindex und Extinktion dieser charakteristischen Banden auf. Stark mit  $\beta$ -Brom-ester angereichert sind laut Brechungsindex und IR-Spektrum auch Fraktionen, die nach der Umsetzung des Monobrom-ester-gemisches mit Natriumnitrit aus den laugen-unlöslichen Anteilen isoliert werden. Bei dieser Reaktion bildet der  $\alpha$ -Ester, wie später ausgeführt wird, laugenlöslichen  $\alpha$ -Oximino-ester, während der  $\beta$ -Ester im wesentlichen unverändert bleibt. Die Isolierung reinen  $\beta$ -Esters aus diesen laugen-unlöslichen Fraktionen gelingt nicht, da in ihnen immer noch gewisse Anteile an  $\alpha$ -Ester, daneben aber auch Hydroxy-hydrozimtsäure-ester (durch Hydrolyse aus Bromester) sowie Zimtsäure-ester (durch Abspaltung von HBr) enthalten sind.

Die Bromierung der  $\gamma$ -Phenylbuttersäure verläuft in ganz anderer Richtung unerwartet. Hierbei konkurriert nicht die durch den induktiven Effekt des Phenylrings aktivierte  $\gamma$ -Stellung mit der  $\alpha$ -Bromierung, sondern die Ringschlußreaktion zu Naphthalinderivaten verhindert eine auch nur bescheidene Ausbeute an  $\alpha$ -Brom- $\gamma$ -phenylbuttersäure-methylester. Die normalerweise bei der Bromierung von Säurechloriden zugegebenen Bromüberträger, z. B. etwas Jod, katalysieren diese Ringschlußreaktion und führen fast ausschließlich zu Naphthalinderivaten. Auch bei Bromierung des  $\gamma$ -Phenylbuttersäurechlorides ohne Jodzugabe tritt hauptsächlich Ringschluß ein; daneben sind aber geringe Ausbeuten an Brom-ester zu erhalten. In diesem Falle muß offenbar Bromwasserstoff den Ringschluß katalysieren.

Aus den Reaktionsgemischen läßt sich neben unbromiertem Ester nur wenig Brom-ester isolieren. Die Hauptmenge ergibt hochsiedende, ätzende Fraktionen mit sehr hohen Brechungsindices und besteht aus einem Gemisch von mono- oder polybromierten Tetralon-, Naphthol- oder Naphthalinderivaten, wie sich IR-spektroskopisch wahrscheinlich machen läßt.

#### Darstellung der reinen $\alpha$ -Brom-ester über entsprechende Brom-malonsäuren

In Benzylmalonsäure und  $\beta$ -Phenäthyl-malonsäure tritt das Brom eindeutig in die  $\alpha$ -Stellung. Decarboxylierung führt zu den bereits von *E. Fischer* dargestellten  $\alpha$ -Brom-säuren, welche sich normal zu den gewünschten Methylestern verestern lassen.

Der so dargestellte  $\alpha$ -Brom-hydrozimtsäure-methylester dient als Vergleichssubstanz bezüglich Siedepunkt, Brechungsindex und IR-Spektrum für das bei der Bromierung der Hydrozimtsäure erhältliche Gemisch an  $\alpha$ - und  $\beta$ -Brom-ester.

$\alpha$ -Brom- $\gamma$ -phenylbuttersäure-methylester läßt sich nur auf diesem Wege darstellen.

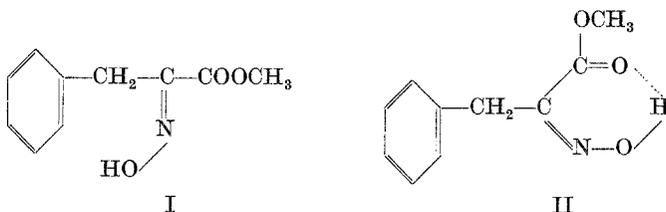
$\alpha$ -Brom-ester der	Sdp., °C/Torr	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$
Hydrozimtsäure	147—148/14	1,5391	1,3841
$\gamma$ -Phenylbuttersäure	152—153/9	1,5318	1,3403

Umsetzung beider  $\alpha$ -Brom-ester mit Natriumnitrit zu den  $\alpha$ -Oximino-estern

Für die Umsetzung von  $\alpha$ -Brom-carbonsäure-estern zu  $\alpha$ -Oximino-carbonsäure-estern sind 2 Mole  $\text{NaNO}_2$  erforderlich. N. Kornblum bewies, daß diese Reaktion über die Zwischenstufe der  $\alpha$ -Nitro-carbonsäure-ester verläuft<sup>8</sup>.

Bei der Überführung der höheren  $\alpha$ -Brom-fettsäure-ester in die  $\alpha$ -Oximino-fettsäure-ester fallen die letzteren, wie wir früher gezeigt hatten<sup>2</sup>, in zwei isomeren Formen an. Neben der normalen, laugen-löslichen *anti*-Form läßt sich in geringerer Menge eine laugen-unlösliche *syn*-Form isolieren, die sich auch in weiteren chemischen und physikalischen Eigenschaften von der *anti*-Form unterscheidet.

Aus dem  $\alpha$ -Brom-hydrozimtsäure-methylester entstehen ebenfalls eine *anti*-(I) und eine *syn*-Form (II) des  $\alpha$ -Oximino-hydrozimtsäure-methylesters.



Die starke innermolekulare Wasserstoffbrücke der *syn*-Formen bewirkt auch bei II unterschiedliche Eigenschaften im Vergleich zu I. Beide Isomeren geben aber das gleiche 2,4-Dinitrophenyl-hydrizon (*DNPH*). Die Ausbeute an beiden Isomeren zusammen ist niedriger als bei den Oximino-fettsäure-estern; im Gegensatz zu diesen entsteht die *syn*-Form in etwa der gleichen Größenordnung wie die *anti*-Form.

Tabelle 1.  $\alpha$ -Oximino-hydrozimtsäure-methylester, Schmelzpunkte der Isomeren sowie der *DNPH*

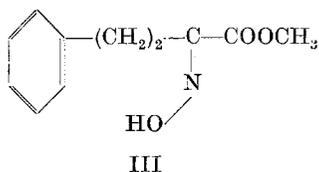
	<i>anti</i> -Form I	<i>syn</i> -Form II
Schmp., °C	76—76,5	100,5—101
<i>DNPH</i>	169—169,5	169—169,5

<sup>8</sup> N. Kornblum und J. H. Eicher, J. Amer. chem. Soc. **78**, 1494 (1956); N. Kornblum, R. K. Blackwood und J. W. Powers, J. Amer. chem. Soc. **79**, 2507 (1957); N. Kornblum und R. K. Blackwood, Org. Synth. **37**, 44 (1957).

Das bei der Bromierung der Hydrozimtsäure erhaltliche Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Brom-ester führt zu annähernd gleichen Ausbeuten wie dem reinen  $\alpha$ -Ester entspricht. Der  $\beta$ -Ester ist nach Isolierung der Oximino-ester-Isomeren in den laugen-unlöslichen Anteilen angereichert, läßt sich aber aus den bereits erwähnten Gründen destillativ nicht in reiner Form gewinnen.

Im laugen-unlöslichen Anteil sind außerdem noch Benzaldehyd und Benzonitril enthalten. Das im Vergleich zur eingesetzten Säure um ein C-Atom verkürzte Nitril entsteht stets bei der auf diesem Wege erfolgenden Darstellung von  $\alpha$ -Oximino-estern. Diese hydrolysieren nämlich während der Reaktion zu einem geringen Teil an der Estergruppe. Die dabei gebildeten  $\alpha$ -Oximosäuren sind instabil und spalten Wasser und  $\text{CO}_2$  zum nächst niederen Nitril ab<sup>3</sup>.

$\alpha$ -Brom- $\gamma$ -phenylbuttersäure-methylester ergibt den  $\alpha$ -Oximino- $\gamma$ -phenylbuttersäure-methylester (III) in etwa 7—10% Ausbeute. Hier entsteht nur die normale *anti*-Form. Trotz mehrerer Versuche ließ sich keine *syn*-Form isolieren oder nachweisen.



Von den Fraktionen aus der Bromierung der  $\gamma$ -Phenylbuttersäure enthalten nur diejenigen etwas  $\alpha$ -Brom-ester, die ohne Zusatz von Jod erhalten worden waren. Auch sie ergeben bei der Umsetzung mit  $\text{NaNO}_2$  in geringer Ausbeute den Oximino-ester III. In den laugenunlöslichen Anteilen ist außer nicht umgesetztem Brom-ester und Hydroxy-ester erwartungsgemäß Benzyleyanid, daneben aber noch Benzonitril und Benzaldehyd enthalten (s. exper. Teil).

Wir danken Herrn Dr. G. Kretzschmar vom Institut für Fettchemie, Berlin, für die Aufnahme und Diskussion der IR-Spektren, Herrn Dr. F. Falk vom gleichen Institut für Gaschromatogramme und Mikroanalysen.

### Experimenteller Teil

#### *Monobrom-hydrozimtsäure-methylester (Gemisch)*

83 g (0,5 Mol) Hydrozimtsäurechlorid (Sdp.<sub>10</sub> 106—107°) wurden im Verlaufe von 4 Stdn. bei 80° unter Zusatz von etwas Jod mit 90 g (0,5 Mol + 12% Überschuß) Brom versetzt und eine weitere Stde. bei dieser Temperatur gehalten. Die helle Lösung wurde durch Einfließenlassen in 100 ml siedendes Methanol verestert.

Ausfällen mit Wasser, Aufnahmen mit Äther und übliche Aufarbeitung führen zum Rohprodukt, das einer mehrfachen Fraktionierung unterworfen wurde. Nach Abtrennung der Vor- und Nachläufe (unbromierter bzw. dibromierter Ester) zeigte die Feinfraktionierung der gesammelten Monobrom-ester-anteile folgendes Bild:

Fraktion	Sdp <sub>11</sub> °C	$n_D^{20}$	Menge, g
1	130 —132	1,5488	5
2	132 —133,5	1,5482	11
3	133,5—135	1,5472	10
4	135 —136	1,5448	8
5	136 —137	1,5415	5
6	137 —138	1,5404	22
7	138 —139	1,5409	2

In den Fraktionen 1—3 war  $\beta$ -Brom-ester angereichert, in 5—7  $\alpha$ -Brom-ester, insgesamt 63 g (52% d. Th.) eines farblosen Öles.

$C_{10}H_{11}BrO_2$  (243,1). Ber. Br 32,88. Gef. Br 32,39.

Verseifung eines Teils von Fraktion 6 mit HBr/Eisessig führte zu flüssiger  $\alpha$ -Brom-hydrozimtsäure, wie sie auch als Zwischenprodukt bei der Darstellung des reinen  $\alpha$ -Brom-esters auftritt. Gleichartige Verseifung eines Teils von Fraktion 2 ergab dagegen unter Abspaltung von HBr Zimtsäure (Schmp. (133—133,5°).

Nicht bei allen Bromierungsansätzen entstand eine gleich hohe Menge an  $\beta$ -Brom-ester. Die Brechungsindices lagen dann zwischen 1,5380 und 1,5425, die Ausb. zwischen 40 und 50%.

#### *$\alpha$ -Brom-hydrozimtsäure-methylester*

178 g (0,92 Mol) Benzylmalonsäure (Schmp. 119°, aus Benzol) wurden nach *E. Fischer*<sup>4</sup> in Benzyl-brom-malonsäure übergeführt (Schmp. 111°, aus Benzol). Die daraus durch Decarboxylierung erhaltene flüssige  $\alpha$ -Brom-hydrozimtsäure (197 g) wurde mittels 106 g  $SOCl_2$  ins Säurechlorid übergeführt und gleich anschließend mit 150 ml Methanol verestert. Die übliche Aufarbeitung und Fraktionierung ergab 98 g  $\alpha$ -Brom-hydrozimtsäure-methylester als farblose Flüssigkeit (44% d. Th., bez. auf Benzylmalonsäure).

Sdp.<sub>14</sub>: 147—148°,  $n_D^{20}$  1,5391,  $d_4^{20}$  1,3841.

$C_{10}H_{11}BrO_2$  (243,1). Ber. Br 32,88. Gef. Br 32,40.

#### *$\alpha$ -Brom- $\gamma$ -phenylbuttersäure-methylester*

52 g (0,25 Mol)  $\beta$ -Phenyläthyl-malonsäure (Schmp. 129°, aus Benzol) wurden nach *E. Fischer*<sup>5</sup> in Phenyläthyl-brommalonsäure übergeführt (Schmp. 147—148°, aus Benzol) und zu  $\alpha$ -Brom- $\gamma$ -phenylbuttersäure decarboxyliert. Es entstanden 31 g rohe Säure, die nach der Destillation 26,6 g (42% d. Th., bez. auf Phenyläthylmalonsäure) an reiner Substanz ergaben.

Farblose, viskose Flüssigkeit, Sdp.<sub>0,5</sub> 142—144°, Sdp.<sub>3</sub> 155—157°,  $n_D^{20}$  1,5522.

$C_{10}H_{11}BrO_2$  (243,1). Ber. C 49,40, H 4,56, Br 32,88.  
Gef. C 49,65, H 4,26, Br 32,70.

25 g ( $\sim 0,1$  Mol) dieser Säure wurden mit 18 g ( $\sim 0,15$  Mol)  $\text{SOCl}_2$  ins Säurechlorid übergeführt und mit 45 ml Methanol verestert. Übliche Aufarbeitung und Fraktionierung ergaben 19 g (72% d. Th.) reinen  $\alpha$ -Bromphenylbuttersäure-methylesters als farblose Flüssigkeit.

Sdp.<sub>9</sub> 152—153°,  $n_D^{20}$  1,5318,  $d_4^{20}$  1,3403.

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{BrO}_2$  (257,1). Ber. C 51,36, H 5,10, Br 31,09.

Gef. C 51,34, H 4,88, Br 31,13.

#### Bromierung von $\gamma$ -Phenylbuttersäure

45 g (0,25 Mol)  $\gamma$ -Phenylbuttersäurechlorid (Sdp.<sub>12</sub> 122°) wurden bei 80° (ohne Zugabe von Jod) im Verlauf von 1 Stde. mit 42 g (5% Überschuß) Brom versetzt und weitere 30 Min. bei dieser Temp. gehalten. Veresterung mit 40 ml Methanol und übliche Aufarbeitung führten zu einem dunkel gefärbten, zu Tränen reizenden Gemisch, das sich nur schwer destillieren ließ. Bei zwei- bis dreimaliger Fraktionierung gingen zwischen 126 und 158° bei 10 bis 12 Torr 11 g (17% d. Th.) Substanz mit Brechungsindices zwischen 1,5250 und 1,5400 über ( $\alpha$ -Brom- $\gamma$ -phenyl-buttersäure-methylester +  $\gamma$ -Phenylbuttersäure-methylester). Ein großer Teil Substanz ging bei Temp. bis zu 175°/11 über und wies Brechungsindices bis zu 1,57, teilweise bis zu 1,59 auf.

Wurde die Bromierung in Gegenwart von Jod vorgenommen, so zeigten schon Fraktionen mit niederen Siedepunkten (Sdp.<sub>12</sub> 130—150°)  $n_D^{20}$  1,5780; die Siedepunkte stiegen auf 180—190°, die Brechungsindices auf 1,60 bis 1,65. Im IR-Spektrum deuteten Carbonyl- und Hydroxyllanden sowie Banden für 3—5fach substituierte Aromaten auf komplexe Gemische aus bromierten Tetralon-, Naphthol- und Naphthalinderivaten. Eine weitere Auftrennung dieser haut- und schleimhautreizenden Gemische wurde nicht angestrebt.

#### $\alpha$ -Oximino-hydrozimtsäure-methylester

##### a) Aus reinem $\alpha$ -Brom-hydrozimtsäure-methylester

Zu einer Lösung von 58 g  $\text{NaNO}_2$  in 175 ml Wasser und 500 ml Methanol wurden 80 g ( $\sim \frac{1}{3}$  Mol) des  $\alpha$ -Brom-esters im Laufe von 5 Tagen portionsweise zugegeben und bei Zimmertemp. stehen gelassen. Die nächste Portion wurde jeweils erst dann zugegeben, wenn sich die vorhergehende gelöst hatte. Nach beendeter Zugabe blieb die Mischung unter gelegentlichem Umschütteln 14 Tage stehen.

Der ausgeschiedene Niederschlag wurde abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. 3 g (5% d. Th.) des *syn*-Oximino-esters vom Schmp. 100,5—101°. Farblose, derbe Kristalle.

Von der wäßrig-methanol. Lösung wurde nunmehr im Vak. das Methanol abgezogen. Die sich dabei abscheidende organische Phase wurde in Äther aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Aus dieser Lösung läßt sich der *anti*-Oximino-ester mit Alkali ausziehen, während nicht umgesetzter Brom-ester und Nebenprodukte im Äther verbleiben:

Unter Eiskühlung wurde die äther. Lösung mit 20 g KOH in 250 ml Wasser ausgeschüttelt. Ansäuern mit eisgekühlter verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  setzte den *anti*-Oximino-ester frei. Er wurde in Äther aufgenommen, 2mal mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein gelber Kristallbrei zurück. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzin führte zu 8 g

(13% d. Th.) farbloser, leichter Nadeln des *anti*-Oximino-esters vom Schmp. 76—76,5°.

$C_{10}H_{11}NO_3$  (193,2). Ber. C 62,17, H 5,74, N 7,25.  
Gef. C 61,96, H 5,68, N 7,46 (*syn*-Form).  
C 61,97, H 5,90, N 7,20 (*anti*-Form).

Die nach der alkal. Extraktion verbleibenden Ätherlösung wurde neutral gewaschen, getrocknet und vom Äther befreit.

Fraktionierung bei 11 Torr ergab einen zwischen 75° und 125° siedenden Vorlauf (4 g) und eine Hauptfraktion zwischen 125° und 135° (16,5 g). Im wesentlichen bestand der Vorlauf aus Benzaldehyd und Benzonitril (Gaschromatogramm), die Hauptfraktion ( $n_D^{20}$  1,5340—1,5370) aus nicht umgesetztem Brom-ester, durch Hydrolyse gebildetem Hydroxy-ester und Zimtsäure-ester.

*b) Aus Mono-brom-hydrozimtsäure-methylester (Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form)*

Analog wurden 122 g (0,5 Mol) Monobromester mit 88 g  $NaNO_2$  in 250 ml Wasser und 750 ml Methanol innerhalb 18 Tagen umgesetzt. Die alkal. Extraktion mit 30 g KOH (in 300 ml Wasser) ergab 14 g (15% d. Th.) *syn*-Oximino-ester (Schmp. 99—99,5°) und 5,5 g (6%) *anti*-Oximino-ester (Schmp. 76—76,5°).

In der laugen-unlöslichen Fraktion war der  $\beta$ -Bromester angereichert. Die Fraktionen zwischen 135 und 150° (bei 15 Torr) zeigten Brechungsindizes zwischen 1,5500 und 1,5420 und enthielten nach dem IR-Spektrum sehr viel  $\beta$ -Brom-ester. Dieser ließ sich aber destillativ nicht vom beigemengten Hydroxy-ester trennen.

Im Vorlauf waren wieder Benzaldehyd und Benzonitril enthalten (Gaschromatogramm).

*DNPH des Phenylbrenztraubensäure-methylesters*

Sowohl *syn*- als auch *anti*-Form gingen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in das *DNPH* des zugehörigen Keto-esters über. Wie erwartet, setzte sich hierbei die *syn*-Form schwerer um. 1 g des Oximino-esters wurde mit 1,35 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 40 ml Methanol und 2 ml konz.  $H_2SO_4$  (*anti*-Form) bzw. 20 ml Methanol und 5 ml konz.  $H_2SO_4$  (*syn*-Form) 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das ausgefallene *DNPH* wurde aus Methanol und später Benzin umkristallisiert (Wechsel des Lösungsmittels ist unbedingt zu empfehlen). Gelb-braune Nadeln vom Schmp. 169—169,5°.

$C_{16}H_{14}N_4O_6$  (358,3). Ber. C 53,63, H 3,94, N 15,64.  
Gef. (*syn*-Form) C 52,90, H 4,09, N 15,34.  
(*anti*-Form) C 53,45, H 4,27, N 15,54.

*$\alpha$ -Oximino- $\gamma$ -phenylbuttersäure-methylester*

Unter ständigem Rühren wurden in die Lösung von 45 g  $NaNO_2$  in 135 ml Wasser und 390 ml Methanol 66 g (0,26 Mol)  $\alpha$ -Brom- $\gamma$ -phenylbuttersäure-methylester langsam eingetropft. Nach 14tägigem Rühren bei Zimmertemp. war aller Ester gelöst. Die Lösung blieb weitere 10 Tage stehen und wurde analog dem Hydrozimtsäureansatz aufgearbeitet. Der Oximino-ester konnte nur in der laugen-löslichen *anti*-Form isoliert werden. 16 g Rohprodukt ergaben

nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzin 4 g (8% d. Th.) Oximino-ester in farblosen Nadeln vom Schmp. 93,5—94,5°.

$C_{11}H_{13}NO_3$  (207,2). Ber. C 63,76, H 6,32, N 6,76.  
Gef. C 63,90, H 6,48, N 6,62.

Die Vorläufe des laugen-unlöslichen Anteiles enthielten, wie erwartet, Benzylcyanid, aber auch Benzaldehyd und Benzonitril, deren Bildungsweise nicht geklärt ist (gaschromatographische Identifizierung).

*DNPH des  $\alpha$ -Keto- $\gamma$ -phenylbuttersäure-methylesters*

' Aus 0,5 g Oximino-ester und 0,7 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 10 ml Methanol und 1 ml konz.  $H_2SO_4$ .

Gelbe Nadelchen, Schmp. 150,5—151,5°.

$C_{17}H_{16}N_4O_6$  (372,3). Ber. C 54,84, H 4,33, N 15,06.  
Gef. C 54,80, H 4,30, N 14,92.